



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

DECLARATION

I, Dr. Joan Edwards, D.Phil., MA.(Oxon.), MITI., translator to Messrs. Taylor and Meyer of 20 Kingsmead Road, London SW2 3JD, England, do solemnly and sincerely declare as follows:

1. That I am well acquainted with the English and German languages;
  2. That the following is a true translation made by me into the English language of German Priority Text Application No. 100 25 032.7;
  3. That all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true;
- and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardise the validity of the application or any patent issued thereon.

Signed, this 6th day of August 2003,

Joan Edwards

Delamere, Cheshire CW8 2HZ, England.

RECEIVED  
OCT 22 2003  
TC 1700

# FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

## Certificate of Priority for Filing of a Patent Application

**Filing number:** 100 25 032.7

**Filing date:** 20th May 2000

**Applicant/Proprietor:** dmc2 Degussa Metals Catalysts Cerdec AG,  
Frankfurt am Main/Germany

**Title:** A process for the autothermal catalytic steam  
reforming of hydrocarbons

**IPC:** C 01 B 3/40

The attached papers are a true and accurate reproduction of the original documents for this patent application.

Munich, 18th April 2001

**On behalf of the President of the German  
Patent and Trade Mark Office**

*(signature)*

Joost

# **A process for the autothermal catalytic steam reforming of hydrocarbons**

## **Description**

5 The invention provides a process for the autothermal catalytic reforming of hydrocarbons by passing a reactant mixture consisting of hydrocarbons, oxygen and water or water vapour, heated to a preheating temperature, over a catalyst.

For the production of hydrogen, as is well-known, hydrocarbons are reacted at high temperatures in the presence of water vapour on a suitable catalyst to give hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide. The reaction is highly endothermic and proceeds,  
10 for example, in accordance with the following reaction equation:



The so-called steam/carbon ratio S/C (Steam to Carbon ratio) is characteristic of this reaction. In reaction equation (1), S/C is equal to 1.

Another possibility known for the production of hydrogen is catalytic partial oxidation  
15 CPO (Catalytic Partial Oxidation). In this case, the hydrocarbons are reacted in the presence of oxygen on a catalyst, for example in accordance with reaction equation (2), to give carbon monoxide and hydrogen. An important characteristic for partial oxidation is the air index  $\lambda$ , which is defined as the ratio of the number of moles of oxygen used to the number of moles of oxygen required for complete oxidation (see reaction  
20 equation (3)):



The present invention deals with another possibility for obtaining hydrogen, so-called  
25 autothermal steam reforming. This process combines catalytic partial oxidation with steam reforming, wherein exothermic partial oxidation supplies the heat of reaction required for subsequent endothermic steam reforming. The reactant mixture may be preheated to a preheating temperature. The product mixture at the temperature prevailing at the reactor outlet is found in the thermodynamic equilibrium of the water gas shift reaction. Autothermal steam reforming combines the advantages of catalytic

partial oxidation (good starting characteristics) with those of steam reforming (high hydrogen yields).

5 US 4,415,484 discloses a catalyst for use in an autothermal reforming reactor. The catalyst contains 0.01 to 6% rhodium, as well as 10 to 35% calcium oxide on a support made from aluminium oxide which is also promoted with about 3 to 15 % magnesium. The catalyst is used in the form of pellets and is characterised in particular by a low tendency to coke at low oxygen/carbon ratios. A typical catalyst system for performing autothermal reforming, according to that document, contains, on about one third of its length, an iron oxide catalyst for partial oxidation and, on two thirds of its length, the  
10 rhodium catalyst described above.

WO 98/55227 describes a bifunctional catalyst for the partial oxidation of hydrocarbons. It has a dehydrogenating activity for dehydrogenating hydrocarbons as well as the ability selectively to oxidise hydrocarbon chains. The dehydrogenation activity is provided by metals in the eighth group of the periodic system, while selective  
15 oxidation is achieved by ionised oxygen. Sources of ionised oxygen are oxides which crystallise with a fluorite structure or a perovskite structure such as, for example, zirconium oxide, cerium oxide, bismuth oxide, etc. A preferred catalyst is, for example Pt/CeGdO. It is used in pelleted form with diameters of 1.125 to 1.5 inches.

WO 99/48805 describes a process for the catalytic production of hydrogen by self-sustaining partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons, wherein a mixture of  
20 the hydrocarbons and an oxygen-containing gas and optionally steam is reacted on a catalyst which contains rhodium dispersed on a support material which contains cerium and zirconium as cations. The catalyst is used in granulated form.

DE 197 27 841 A1 describes a process and a device for autothermal reforming of  
25 hydrocarbons in which the fuel is supplied to a two-stage reforming reactor via a feeding device. The reformate being produced is passed into a heat exchanger in counterflow and, in the heat-exchanged form, is passed into the starting substances, supplied from the outside to the inside, for reforming. The fuel supplied via the feeding device, with the starting substance, is applied directly to the reaction zone which  
30 contains a catalyst, in which combustion and reforming or catalysis is performed. The reforming reactor contains, in an upper region, a honeycomb structure coated with catalyst and, in a lower region, a packing material coated with catalyst. A honeycomb structure may also be used instead of the packing material.

- Autothermal steam reforming seems to be a suitable process for producing hydrogen on board in a motor vehicle operated with fuel cells because with this process the hydrogen required for operating the fuel cells can be obtained from the fuels used for conventional internal combustion engines. An essential factor for this field of use is the hydrogen productivity which may be given with respect to both the volume of the catalyst, equation (4), and also the mass of the noble metal used, (equation (5):

$$P_{Kat} = \frac{V_{H2}}{V_{Kat} \cdot t} \left[ \frac{Nm^3}{l_{Kat} \cdot h} \right] \quad (4)$$

$$P_{EM} = \frac{V_{H2}}{M_{EM} \cdot t} \left[ \frac{Nm^3}{g_{EM} \cdot h} \right] \quad (5)$$

- $P_{Kat}$ : hydrogen productivity with respect to the volume  $V_{Kat}$  of catalyst  
 10  $P_{EM}$ : hydrogen productivity with respect to the mass of noble metal  
 $V_{H2}$ : volume of hydrogen produced under standard conditions  
 $t$ : time

- The object of the present invention is to provide a process for autothermal steam reforming which is characterised by a very high hydrogen productivity and is thus particularly suitable for use in mobile systems.

- This object is achieved by a process for autothermal catalytic steam reforming of hydrocarbons by passing a reactant mixture consisting of hydrocarbons, oxygen and water or water vapour, heated to a preheating temperature, over a catalyst. The process is characterised in that it is operated adiabatically and the catalyst has a coating of catalyst material on a support structure, the catalyst material containing at least one platinum group metal on an oxidic support material from the group comprising aluminium oxide, silicon dioxide, titanium dioxide or mixed oxides thereof and zeolites.

- The process is a one-step process, that is to say the reactant mixture is passed over a single catalyst which is able to provide the energy required for endothermic steam reforming in the point of entry region of the catalyst by catalytic partial oxidation of the reactant mixture. In this case, the temperature of the reactant mixture is increased from the preheating temperature to the required reaction temperature of between 600 and 900°C. Partial oxidation and steam reforming thus merge smoothly into each other.

- The catalyst to be used according to the invention contains, on a support structure, a catalyst material which is applied in the form of a coating on the geometric surfaces of

the support structure. Preferred support structures are monolithic honeycomb structures made of ceramic or metal, open-cell ceramic or metallic foam structures, metal sheeting or irregularly shaped components. The thickness of the catalytic coating is generally between 20 and 100  $\mu\text{m}$ .

- 5 An advantage of this catalyst arrangement is its relatively low heat capacity. In addition, the entire catalyst material is very accessible to the reactants due to it being spread out in the form of a layer. This leads to a very high specific catalyst activity and to high dynamics in the catalyst process, that is to say the process can very rapidly follow the varying demands for hydrogen production in the motor vehicle. It is also essential that
- 10 the process be operated adiabatically. Thus, no heat is extracted from the catalysis process in a heat exchanger, as is the case for example in the reactor in accordance with DE 197 27 841 A1. The process according to the invention thus has a very short start-up time after cold starting the motor vehicle because unnecessary components do not have to be heated to the operating temperature.
- 15 The catalyst material contains at least one platinum group metal on a finely divided oxidic support material. The catalyst material is thus a carried catalyst or a supported catalyst. The expression supported catalyst in the context of this invention refers only to the catalyst material and is clearly differentiated from the catalyst which consists of the support material with the supported catalyst applied thereto in the form of a coating.
- 20 Suitable oxidic support materials for the platinum group metals are oxides from the group comprising aluminium oxide, silicon dioxide, titanium dioxide or mixed oxides thereof and zeolites. Materials with a specific surface area of more than  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  are preferably used in order to enable the highest possible distribution of the catalytically active components over this large surface area. The techniques for preparing this type of
- 25 supported catalyst and for coating an inert support structure are well known to a person skilled in the art.

For the purposes of thermal stabilisation and as promoters, the catalyst material may also contain at least one oxide chosen from the group comprising boron oxide, bismuth oxide, gallium oxide, oxides of the alkali metals, oxides of the alkaline earth metals,

30 oxides of the B group elements and oxides of the rare earth metals in a concentration of up to 40 wt.%, with respect to the total weight of catalyst material.

The catalyst material preferably contains, as noble metal, 0.1 to 2 wt.% of rhodium, with respect to its total weight. Rhodium has a high activity for steam reforming,

wherein at the same time its oxidation activity is low compared to that of platinum. This means that partial oxidation of the reactant mixture at the point of entry to the catalyst is damped down and high temperature peaks which could destroy the catalyst are avoided. In order to adapt the oxidation activity to the requirements of the process, the catalyst material may also contain platinum with a ratio by weight of rhodium to platinum of between 20:1 and 2:1, preferably 10:1 to 3:1. In this case, it is important that the proportion by weight of platinum is lower than that of rhodium in order to avoid too vigorous oxidation at the point of entry to the catalyst.

Preferably, a catalyst material is used which contains rhodium and optionally platinum on an active aluminium oxide. This catalyst material may also contain cerium oxide in order to reduce the deposition of soot and to increase sulfur-resistance.

The process may be operated with aliphatic or aromatic hydrocarbons or mixtures of hydrocarbons such as petrol or diesel oil. Depending on the hydrocarbon used, steam/carbon ratios, S/C, between 0.7 and 4 may be used. The air index  $\lambda$  of the reactant mixture and its preheating temperature are then chosen so that a temperature between 600 and 900°C is set at the outlet from the catalyst.

The proposed process represents only one part of an overall process for obtaining hydrogen on board a motor vehicle fitted with fuel cells. The overall process includes, in addition to autothermal reforming, process steps for removing carbon monoxide from the reformat by, for example, one or more water gas shift steps. In addition, the overall process includes catalytic combustion of the anode exhaust gas from the fuel cells. The reactions involved in the water gas shift steps and catalytic combustion are exothermic and, during continuous operation, provide the amount of heat required to preheat the reactant mixture to a suitable preheating temperature between about 270 and 350°C.

During a cold start, the catalyst is operated briefly with a reactant mixture which contains only hydrocarbons and atmospheric oxygen in order rapidly to heat the entire system to the operating temperature by catalytic partial oxidation on the catalyst. After reaching the operating temperature, a transfer is made to autothermal reforming by supplying water vapour to the reactant mixture. As an alternative, the operating temperature may also be set by using other preheating measures.

**Example 1:**

A mixture of isooctane and toluene (50 wt.% of each) was reformed by the process according to the invention.

5 The catalyst used in the process was a catalytically coated ceramic honeycomb structure with a cell density of 62 cells per square centimetre and a volume of 35 ml. The catalytic coating consisted of a rhodium/aluminium oxide supported catalyst and was applied to the honeycomb structure in a concentration of 150 grams per litre. The coating concentration of rhodium was 1 g/l.

10 To perform autothermal reforming, the liquid hydrocarbons were vaporised. Then the vaporised reactants and the air required were each heated separately to 350°C and then passed over the catalyst, together, in order initially to preheat it to its operating temperature of about 600°C by catalytic partial oxidation. After reaching the operating temperature, the water vapour required was metered into the reactant mixture. Under steady-state operation, the catalyst was loaded with the following amounts of  
15 substances:

Isooctane/toluene:	267 g/h
Water:	526 g/h
Air:	908 Nl/h

20 The temperature of the product gas mixture leaving the catalyst was between 680 and 700° C.

The dry reformate contained 36 vol.% hydrogen, 12.2 vol.% carbon monoxide, 11.8 vol.% carbon dioxide and 40 vol.% nitrogen. From these figures a hydrogen productivity of  $P_{Kat} = 39 \text{ Nm}^3/\text{lh}$ , or  $P_{EM} = 39 \text{ Nm}^3/\text{gh}$ , was calculated.

**Example 2:**

25 Isooctane was reformed by the process according to the invention. The same catalyst and the same operating conditions as described in example 1 were used.

Under steady-state operation, the catalyst was loaded with the following amounts of substances:

Isooctane:	267 g/h
30 Water:	509 g/h



Air: 981 NI/h

The temperature of the product gas mixture leaving the catalyst was between 680 and 700° C.

- 5 The dry reformat contained 37 vol.% hydrogen, 12.0 vol.% carbon monoxide, 9.4 vol.% carbon dioxide and 40.6 vol.% nitrogen. From these figures a hydrogen productivity of  $P_{Kat} = 40 \text{ Nm}^3/\text{lh}$ , or  $P_{EM} = 40 \text{ Nm}^3/\text{gh}$ , was calculated.

In comparison, in example 7 in WO 99/48805, with the assumption of a typical bulk density for the catalyst granules of 500 g/l, a hydrogen productivity of only  $P_{Kat} = 1.8 \text{ Nm}^3/\text{lh}$ , or  $P_{EM} = 3.6 \text{ Nm}^3/\text{gh}$ , was produced.

- 10 The hydrogen productivity of the process according to the invention is thus more than an order of magnitude greater than that of the known process and therefore enables a substantial reduction in the size of the reactor required, given the same hydrogen production.

**Claims**

1. A process for autothermal catalytic steam reforming of hydrocarbons by passing a reactant mixture of hydrocarbons, oxygen and water or water vapour, heated to a preheating temperature, over a catalyst,  
5       wherein  
          the process is operated adiabatically and the catalyst has a coating of a catalyst material on a support structure, the catalyst material containing at least one platinum group metal on an oxidic support material from the group comprising aluminium oxide, silicon dioxide, titanium dioxide or mixed oxides thereof and  
10       zeolites.
2. A process as claimed in claim 1,  
      wherein  
          the catalyst material also contains at least one oxide chosen from the group comprising boron oxide, bismuth oxide, gallium oxide, oxides of the alkali metals,  
15       oxides of the alkaline earth metals, oxides of the B group elements and oxides of the rare earth metals in a concentration of up to 40 wt.%, with respect to the total weight of catalyst material.
3. A process as claimed in claim 1,  
      wherein  
20       the catalyst material contains rhodium in a concentration of 0.1 to 2 wt.%, with respect to its total weight.
4. A process as claimed in claim 3,  
      wherein  
          the catalyst material also contains platinum with a ratio by weight of rhodium to  
25       platinum of between 20:1 and 2:1.
5. A process as claimed in claim 3 or 4,  
      wherein  
          active aluminium oxide is used as support material for rhodium and optionally platinum.
- 30 6. A process as claimed in claim 5,  
      wherein  
          the catalyst material also contains cerium oxide.

7. A process as claimed in claim 6,  
wherein  
monolithic honeycomb structures made from ceramic or metal, open-cell ceramic  
or metal foam structures, metal sheeting or irregularly shaped components are  
5 used as support structures for the catalytic coating.
8. A process as claimed in claim 7,  
wherein  
aliphatic or aromatic hydrocarbons or hydrocarbon mixtures such as petrol or  
diesel oil are used as hydrocarbons.
- 10 9. A process as claimed in claim 8,  
wherein  
the air index  $\lambda$  of the reactant mixture and its preheating temperature are chosen  
so that a temperature between 600 and 900°C is set at the outlet from the catalyst.
- 15 10. A process as claimed in claim 9,  
wherein  
a S/C ratio between 0.7 and 4 is set in the reactant mixture.

**Abstract**

5 The invention provides a process for autothermal catalytic steam reforming of hydrocarbons by passing a reactant mixture of hydrocarbons, oxygen and water or water vapour, heated to a preheating temperature, over a catalyst. The process is characterised in that it is operated adiabatically and the catalyst has a coating of a catalyst material on a support structure, the catalyst material containing at least one platinum group metal on an oxidic support material from the group comprising aluminium oxide, silicon dioxide, titanium dioxide or mixed oxides thereof and zeolites.

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

100 25 032.7

**Anmeldetag:**

20. Mai 2000

**Anmelder/Inhaber:**

OMG AG & Co KG,  
Hanau/DE

Erstanmelder: dmc2 Degussa Metals Catalysts  
Cerdec AG, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:**


Verfahren zur autothermen, katalytischen  
Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen

**IPC:**

C 01 B 3/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. Juli 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

 Jerofsky

## Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator.

Für die Produktion von Wasserstoff können bekanntermaßen Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen in der Gegenwart von Wasserdampf an einem geeigneten Katalysator zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgesetzt werden. Die Reaktion ist stark endotherm und läuft zum Beispiel nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Charakteristisch für diese Reaktion ist das sogenannte Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis S/C (Steam to Carbon ratio). In der Reaktionsgleichung (1) ist S/C gleich 1.

Eine weitere, bekannte Möglichkeit zur Erzeugung von Wasserstoff ist die katalytische, partielle Oxidation CPO (Catalytic Partial Oxidation). Hierbei werden die Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Sauerstoff an einem Katalysator zum Beispiel gemäß Reaktionsgleichung (2) zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Eine wichtige Kenngröße für die partielle Oxidation ist die Luftzahl  $\lambda$ , die als Verhältnis aus eingesetzter Molanzahl Sauerstoff zu der für eine vollständige Oxidation benötigten Molanzahl Sauerstoff definiert ist (siehe Reaktionsgleichung (3)):



Die vorliegende Erfindung befasst sich mit einer weiteren Möglichkeit der Wasserstoffgewinnung, der sogenannten autothermen Dampfreformierung. Dieses Verfahren kombiniert die katalytische, partielle Oxidation mit der Dampfreformierung, wobei die exotherme, partielle Oxidation die notwendige Reaktionswärme für die nachfolgende endotherme Dampfreformierung liefert. Das Eduktgemisch kann hierbei auf eine Vorwärmtemperatur vorgewärmt werden. Das Produktgemisch befindet sich bei der am Reaktorausgang herrschenden Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht der

Wassergas-Shift-Reaktion. Die autotherme Dampfreformierung verbindet die Vorteile der katalytischen, partiellen Oxidation (gutes Startverhalten) mit denen der Dampfreformierung (hohe Wasserstoffausbeuten).

Die US 4,415,484 offenbart einen Katalysator für die Verwendung in einem autothermen Reformierungsreaktor. Der Katalysator enthält 0,01 bis 6% Rhodium, sowie 10 bis 35% Calciumoxid auf einem Träger aus Aluminiumoxid, welches darüber hinaus mit etwa 3 bis 15 % Magnesium promotiert ist. Der Katalysator wird in Form von Pellets eingesetzt und zeichnet sich besonders durch eine geringe Neigung zur Verkokung bei niedrigen Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnissen aus. Ein typisches Katalysatorsystem zur Durchführung der autothermen Reformierung enthält gemäß diesem Dokument auf etwa einem Drittel seiner Länge einen Eisenoxid-Katalysator für die partielle Oxidation und auf zwei Drittel seiner Länge den beschriebenen Rhodium-Katalysator.

Die WO 98/55227 beschreibt einen bifunktionalen Katalysator für die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Er besitzt eine Dehydrieraktivität für die Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe sowie die Fähigkeit, die Kohlenwasserstoffkette selektiv zu oxidieren. Die Dehydrieraktivität wird durch Metalle der achten Gruppe des Periodensystems zur Verfügung gestellt, während die selektive Oxidation durch ionisierten Sauerstoff erfolgt. Quelle für ionisierten Sauerstoff sind Oxide, die mit einer Fluoritstruktur oder einer Perovskitstruktur kristallisieren wie zum Beispiel Zirkonoxid, Ceroxid, Wismutoxid usw.. Ein bevorzugter Katalysator ist zum Beispiel Pt/CeGdO. Er wird in pelletierter Form mit Durchmessern von 1,125 bis 1,5 Zoll eingesetzt.

Die WO 99/48805 beschreibt ein Verfahren zur katalytischen Erzeugung von Wasserstoff durch eine selbstunterhaltende, partielle Oxidation und Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen, wobei eine Mischung aus den Kohlenwasserstoffen und einem Sauerstoff enthaltenden Gas und gegebenenfalls Dampf an einem Katalysator umgesetzt wird, der Rhodium auf einem Trägermaterial dispergiert enthält, welches als Kationen Cer und Zirkon enthält. Der Katalysator wird in granulierter Form eingesetzt.

Die DE 197 27 841 A1 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur autothermen Reformierung von Kohlenwasserstoffen, bei denen der Brennstoff über eine Zuführungseinrichtung einem zweistufigen Reformierreaktor zugeführt wird. Das entstehende Reformat wird in einem Wärmetauscher im Gegenstrom und in wärmetauschender Weise zu von außen nach innen geführten Ausgangsstoffen der Reformierung geleitet. Der über die Zuführungseinrichtung zugeführte Brennstoff wird mit dem Ausgangsstoff direkt auf die einen Katalysator aufweisenden Reaktionszone aufgebracht, in der die

Verbrennung und Reformierung bzw. Katalyse durchgeführt wird. Der Reformierreaktor enthält in einem oberen Bereich einen mit Katalysator beschichteten Wabenkörper und in einem unteren Bereich eine mit Katalysator beschichtete Schüttung. Anstelle der Schüttung kann auch ein Wabenkörper verwendet werden.

Die autotherme Dampfreformierung erscheint als ein geeignetes Verfahren für die Wasserstofferzeugung an Bord eines mit Brennstoffzellen betriebenen Kraftfahrzeugs, da mit diesem Verfahren der für den Betrieb der Brennstoffzellen benötigte Wasserstoff aus den für konventionelle Verbrennungsmotoren verwendeten Kraftstoffen gewonnen werden kann. Von wesentlicher Bedeutung für dieses Einsatzgebiet ist die Wasserstoffproduktivität, die sowohl auf das Volumen des Katalysators, Gleichung (4), als auch auf die Masse des eingesetzten Edelmetalls, Gleichung (5), bezogen werden kann:

$$P_{\text{Kat}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{Kat}} \cdot t} \left[ \frac{\text{Nm}^3}{l_{\text{Kat}} \cdot h} \right] \quad (4)$$

$$P_{\text{EM}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{M_{\text{EM}} \cdot t} \left[ \frac{\text{Nm}^3}{g_{\text{EM}} \cdot h} \right] \quad (5)$$

$P_{\text{Kat}}$ : Wasserstoffproduktivität bezogen auf das Volumen  $V_{\text{Kat}}$  des Katalysators

$P_{\text{EM}}$ : Wasserstoffproduktivität bezogen auf die Masse des Edelmetalls

$V_{\text{H}_2}$ : Volumen des erzeugten Wasserstoffs unter Normalbedingungen

$t$ : Zeit

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur autothermen Dampfreformierung anzugeben, welches sich durch eine sehr hohe Wasserstoffproduktivität auszeichnet und damit sehr gut für den Einsatz in mobilen Systemen geeignet ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass es adiabatisch betrieben wird und der Katalysator auf einem Tragkörper eine Beschichtung aus einer Katalysatormasse aufweist, welche mindestens ein Platingruppenmetall auf einem oxidischen Trägermaterial aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe enthält.

Das Verfahren ist einstufig, das heißt das Eduktgemisch wird über einen einzigen Katalysator geleitet, der in der Lage ist, im Einlaufbereich des Katalysators durch katalyti-



sche, partielle Oxidation des Eduktgemisches die für die endotherme Dampfreformierung benötigte Energie bereitzustellen. Hierbei erhöht sich die Temperatur des Eduktgemisches von der Vorwärmtemperatur auf die notwendige Reaktionstemperatur zwischen 600 und 900° C. Partielle Oxidation und Dampfreformierung gehen hierbei gleitend ineinander über.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator enthält auf einem Tragkörper eine Katalysatormasse, die in Form einer Beschichtung auf den geometrischen Oberflächen des Tragkörpers aufgebracht ist. Bevorzugte Tragkörper sind monolithische Wabenkörper aus Keramik oder Metall, offenzellige keramische oder metallische Schaumkörper, Metallbleche oder unregelmäßig geformte Bauteile. Die Dicke der katalytischen Beschichtung liegt in der Regel zwischen 20 und 100 µm.

Ein Vorteil dieser Katalysatoranordnung ist ihre relativ geringe Wärmekapazität. Außerdem ist die gesamte Katalysatormasse durch Ausbreitung in Form einer Schicht sehr gut für die Reaktanden zugänglich. Dies führt zu einer großen spezifischen Katalysatoraktivität und zu einer hohen Dynamik des Katalyseprozesses, das heißt das Verfahren kann den variierenden Anforderungen an die Wasserstoffproduktion im Kraftfahrzeug sehr schnell folgen. Wesentlich ist hierbei auch, dass der Prozess adiabatisch betrieben wird. Dem Katalyseprozess wird also keine Wärme durch Wärmeaustauscher entzogen, wie es zum Beispiel in dem Reaktor gemäß der DE 197 27 841 A1 der Fall ist. Das erfindungsgemäße Verfahren weist daher eine sehr kurze Anfahrzeit nach dem Kaltstart des Kraftfahrzeugs auf, da keine unnötigen Bauteile auf Betriebstemperatur erwärmt werden müssen.

Die Katalysatormasse enthält wenigstens ein Platingruppenmetall auf einem feinteiligen, oxidischen Trägermaterial. Bei der Katalysatormasse handelt es sich also um einen geträgerten Katalysator oder Trägerkatalysator. Der Begriff des Trägerkatalysators bezieht sich im Rahmen dieser Erfindung nur auf die Katalysatormasse und wird scharf von dem Katalysator unterschieden werden, der aus dem Tragkörper mit dem darauf in Form einer Beschichtung aufgetragenen Trägerkatalysator besteht.

Als oxidisches Trägermaterial für die Platingruppenmetalle kommen Oxide aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe in Frage. Bevorzugt werden Materialien mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 10 m<sup>2</sup>/g eingesetzt, um eine möglichst hochdisperse Verteilung der katalytisch aktiven Komponenten auf dieser großen Oberfläche zu ermöglichen. Die Techniken zur

Herstellung eines solchen Trägerkatalysators und zur Beschichtung eines inerten Trägers damit sind dem Fachmann bekannt.

5 Zur thermischen Stabilisierung und als Promotoren kann die Katalysatormasse zusätzlich wenigstens ein Oxid ausgewählt aus der Gruppe Boroxid, Wismutoxid, Galliumoxid, Oxide der Alkalimetalle, Oxide der Erdalkalimetalle, Oxide der Nebengruppen-  
elemente und Oxide der Seltenerdmetalle in einer Konzentration von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatormasse, enthalten.

0 Die Katalysatormasse enthält als Edelmetall bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% Rhodium, bezogen auf ihr Gesamtgewicht. Rhodium weist eine hohe Aktivität für die Dampfreformierung auf, wobei gleichzeitig seine Oxidationsaktivität verglichen mit der von Platin gering ist. Hierdurch wird die partielle Oxidation des Eduktgemisches am Einlauf des Katalysators gedämpft und es werden hohe Temperaturspitzen vermieden, die den Katalysator zerstören könnten. Zur Anpassung der Oxidationsaktivität an die Erfordernisse des Prozesses kann die Katalysatormasse noch Platin mit einem Gewichtsverhältnis von  
5 Rhodium zu Platin zwischen 20:1 und 2:1, bevorzugt 10:1 bis 3:1 enthalten. Wichtig ist hierbei, dass der Gewichtsanteil von Platin geringer ist als der von Rhodium, um eine zu stürmische Oxidation am Einlauf des Katalysators zu vermeiden.

0 Bevorzugt wird eine Katalysatormasse verwendet, die Rhodium und gegebenenfalls Platin auf einem aktiven Aluminiumoxid enthält. Diese Katalysatormasse kann zusätzlich noch Ceroxid zur Verminderung von Rußablagerungen und zur Erhöhung der Schwefelresistenz enthalten.

0 Das Verfahren kann mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen wie Benzin oder Dieselöl betrieben werden. Je nach verwendetem Kohlenwasserstoff kann mit Dampf/Kohlenstoff-Verhältnissen S/C zwischen 0,7 und 4 gearbeitet werden. Die Luftzahl  $\lambda$  des Eduktgemisches und seine Vorwärmtemperatur werden dabei so gewählt, dass sich am Ausgang des Katalysators eine Temperatur zwischen 600 und 900° C einstellt.

0 Das vorgeschlagene Verfahren stellt nur einen Teil eines Gesamtverfahrens zur Gewinnung von Wasserstoff an Bord eines mit Brennstoffzellen ausgerüsteten Kraftfahrzeugs dar. Das Gesamtverfahren umfasst neben der autothermen Reformierung noch Verfahrensstufen zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus dem Reformat durch zum Beispiel ein oder mehrere Wassergas-Shift-Stufen. Außerdem enthält das Gesamtverfahren auch eine katalytische Verbrennung des Anodenabgases der Brennstoffzelle. Die Reaktion in

den Wassergas-Shift-Stufen und die katalytische Verbrennung sind exotherm und liefern im Dauerbetrieb des Fahrzeugs die notwendige Wärmemenge zur Vorwärmung des Eduktgemisches auf eine geeignete Vorwärmtemperatur zwischen etwa 270 und 350° C.

Beim Kaltstart wird der Katalysator kurzzeitig mit einem Eduktgemisch betrieben, welches nur die Kohlenwasserstoffe und Luftsauerstoff enthält, um das Gesamtsystem durch eine katalytische, partielle Oxidation am Katalysator schnell auf Betriebstemperatur zu erwärmen. Nach Erreichen der Betriebstemperaturen wird zur autothermen Reformierung übergegangen, indem dem Eduktgemisch Wasserdampf zugefügt wird. Alternativ hierzu können die Betriebstemperaturen auch durch andere Vorheizmaßnahmen eingestellt werden.

#### Beispiel 1:

Es wurde eine Mischung aus Isooktan und Toluol (jeweils 50 Gew.-%) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren reformiert.

Bei dem im Verfahren eingesetzten Katalysator handelte es sich um einen katalytisch beschichteten keramischen Wabenkörper mit einer Zelldichte von 62 Zellen pro Quadratcentimeter und einem Volumen von 35 ml. Die katalytische Beschichtung bestand aus einem Rhodium/Aluminiumoxid-Trägerkatalysator und war in einer Konzentration von 150 Gramm pro Liter auf den Wabenkörper aufgebracht. Die Beschichtungskonzentration des Rhodiums betrug 1 g/l.

Zur Durchführung der autothermen Reformierung wurden die flüssigen Kohlenwasserstoffe verdampft. Anschließend wurden die verdampften Edukte sowie die benötigte Luft jeweils getrennt auf 350° C erhitzt und dann gemeinsam über den Katalysator geleitet, um ihn zunächst durch katalytische, partielle Oxidation auf seine Betriebstemperatur von etwa 600° C vorzuheizen. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wurde der benötigte Wasserdampf dem Eduktgemisch zudosiert. Im stationären Betrieb wurde der Katalysator mit folgenden Stoffmengen belastet:

Isooktan/Toluol:	267 g/h
Wasser:	526 g/h
Luft:	908 NI/h

Die Temperatur des den Katalysator verlassenden Produktgasgemisches lag zwischen 680 und 700° C.

Das Trockenreformat enthielt 36 Vol.-% Wasserstoff, 12,2 Vol.-% Kohlenmonoxid, 11,8 Vol.-% Kohlendioxid und 40 Vol.-% Stickstoff. Hieraus errechnet sich eine Wasserstoffproduktivität von  $P_{\text{Kat}} = 39 \text{ Nm}^3/\text{lh}$ , beziehungsweise  $P_{\text{EM}} = 39 \text{ Nm}^3/\text{gh}$ .

### Beispiel 2:

Es wurde Isooktan nach dem erfindungsgemäßen Verfahren reformiert. Es wurde der selbe Katalysator und unter denselben Betriebsbedingungen wie in Beispiel 1 eingesetzt.

Im stationären Betrieb wurde der Katalysator mit folgenden Stoffmengen belastet:

Isooktan:	267 g/h
Wasser:	509 g/h
Luft:	981 NI/h

Die Temperatur des den Katalysator verlassenden Produktgasgemisches lag zwischen 680 und 700° C.

Das Trockenreformat enthielt 37 Vol.-% Wasserstoff, 12,0 Vol.-% Kohlenmonoxid, 9,4 Vol.-% Kohlendioxid und 40,6 Vol.-% Stickstoff. Hieraus errechnet sich eine Wasserstoffproduktivität von  $P_{\text{Kat}} = 40 \text{ Nm}^3/\text{lh}$ , beziehungsweise  $P_{\text{EM}} = 40 \text{ Nm}^3/\text{gh}$ .

Dagegen ergibt sich aus Beispiel 7 der WO 99/48805 unter der Annahme einer typischen Schüttdichte für das Katalysatorgranulat von 500 g/l nur eine Wasserstoffproduktivität von  $P_{\text{Kat}} = 1,8 \text{ Nm}^3/\text{lh}$ , beziehungsweise  $P_{\text{EM}} = 3,6 \text{ Nm}^3/\text{gh}$ .

Die Wasserstoffproduktivität des erfindungsgemäßen Verfahrens ist also um mehr als eine Größenordnung größer als die von bekannten Verfahren und ermöglicht somit bei gleicher Wasserstoffproduktion eine wesentliche Verkleinerung des hierzu benötigten Reaktors.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Verfahren adiabatisch betrieben wird und der Katalysator auf einem Tragkörper eine Beschichtung aus einer Katalysatormasse aufweist, welche mindestens ein Platingruppenmetall auf einem oxidischen Trägermaterial aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Katalysatormasse zusätzlich wenigstens ein Oxid ausgewählt aus der Gruppe Boroxid, Wismutoxid, Galliumoxid, Oxide der Alkalimetalle, Oxide der Erdalkalimetalle, Oxide der Nebengruppenelemente und Oxide der Seltenerdmetalle in einer Konzentration von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatormasse, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Katalysatormasse Rhodium in einer Konzentration von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Katalysatormasse zusätzlich Platin mit einem Gewichtsverhältnis von Rhodium zu Platin zwischen 20:1 bis 2:1 enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Trägermaterial für Rhodium und gegebenenfalls Platin aktives Aluminiumoxid verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Katalysatormasse zusätzlich Ceroxid enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Tragkörper für die katalytische Beschichtung monolithische Wabenkörper aus Keramik oder Metall, offenzellige keramische oder metallische Schaumkörper, Metallbleche oder unregelmäßig geformte Bauteile verwendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Kohlenwasserstoffe aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische wie Benzin oder Dieselöl eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Luftzahl  $\lambda$  des Eduktgemisches und seine Vorwärmtemperatur so gewählt werden, dass sich am Ausgang des Katalysators eine Temperatur zwischen 600 und 900° C einstellt.
10. Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass im Eduktgemisch ein Verhältnis S/C zwischen 0,7 und 4 eingestellt wird.

### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass es adiabatisch betrieben wird und der Katalysator auf einem Tragkörper eine Beschichtung aus einer Katalysatormasse aufweist, welche mindestens ein Platingruppenmetall auf einem oxidischen Trägermaterial aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe enthält.